# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

OLI O 9 20M WHILE OUT OF A TRADEMART

PATENT APPLICATION

2800 MAIL ROOM

35.C15518

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

TOHRU DEN ET AL.

Application No.: 09/895,464

Filed: July 2, 2001

For: METHOD OF MANUFACTURING)

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 2811

Forum METHOD OF MANUFACTURING)

For: METHOD OF MANUFACTURING)
STRUCTURE WITH PORES AND:
STRUCTURE WITH PORES )

October 5, 2001

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

## **CLAIM TO PRIORITY**

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

2000-201366, filed July 3, 2000

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

ey for Applicants

Registration No. 48, 51L

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO

30 Rockefeller Plaza

New York, New York 10112-3801

Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 205575 v 1

· CFO 15518 US/fu



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年 7月 3日

出願番号 Application Number:

特願2000-201366

出 願 人 Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED

OCT 11 2001

TC 2800 MAIL ROOM

2001年 7月27日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





#### 特2000-201366

【書類名】

特許願

【整理番号】

4143040

【提出日】

平成12年 7月 3日

【あて先】

特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】

D01F 1/00

【発明の名称】

細孔を有する構造体の製造方法及び細孔を有する構造体

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

田透

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

岩崎 達哉

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代表者】

御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】

100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡辺 徳廣

【電話番号】

03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

015417

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

## 特2000-201366

【物件名】

図面 1

要

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9703886

【プルーフの要否】

出証特2001-3067049

2

【書類名】 明細書

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法及び細孔を有する構造体 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に絶縁層と被陽極酸化層が積層された積層膜を、該積層膜の端から陽極酸化させることにより該基板表面に対し、実質的に平行な軸を有する細孔配列を該基板上に作製する方法において、該被陽極酸化層がアルミニウムを主成分とする膜であり、且つ該被陽極酸化層が該絶縁層に挟まれており、且つ作製される細孔間隔の凹凸配列パターンが該絶縁層の少なくとも1層に細孔方向に施されていることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項2】 該被陽極酸化層がアルミニウムである請求項1記載の細孔を 有する構造体の製造方法。

【請求項3】 該絶縁層の少なくとも1層が陽極酸化により作製される請求項1記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項4】 該絶縁層の凹凸配列パターンの高さが該被陽極酸化層の厚さの1/10以上である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項5】 陽極酸化の後に細孔内に内包物を埋め込む工程を有する請求項1乃至4のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項6】 該内包物を埋め込む工程が電着である請求項5記載の細孔を 有する構造体の製造方法。

【請求項7】 該細孔配列の細孔底部に接続する電極層を形成する工程を有する請求項1万至6のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の製造方法により作製された細孔を有する構造体。

【請求項9】 該細孔配列の細孔底部に接続する電極層を有する請求項7記載の細孔を有する構造体。

【請求項10】 細孔を有する構造体の製造方法であって、第1の絶縁性膜と第2の絶縁性膜とで、アルミニウムを主成分とする膜を挟む工程と、前記第1と第2の絶縁性膜が対向する方向に対して、実質的に垂直な方向から、前記アル

ミニウムを主成分とする膜を陽極酸化する工程とを有しており、前記第1あるいは第2の絶縁層の少なくとも1方の前記アルミニウムを主成分とする膜に接する面に、前記陽極酸化により形成される細孔の間隔を制御する凸部が形成されていることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は細孔を有する構造体の製造方法及び細孔を有する構造体に関し、特に本発明の製造方法で得られる細孔体を具備する細孔を有する構造体は、電子デバイスや磁気デバイス、量子効果デバイスの他、光デバイス、マイクロデバイス、3次元構造材料などとして、広い範囲で利用可能である。

[0002]

#### 【従来の技術】

#### <ナノ構造体>

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さいサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電気的、光学的、化学的性質を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数100ナノメータ (nm) より微細な構造を有する材料 (ナノ構造体)の関心が高まっている。

[0003]

ナノ構造体の製造方法としては、たとえば、フォトリソグラフィーをはじめ、 電子線露光、X線露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技 術による作製があげられる。

[0004]

また、このような作製法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち、自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては従来の方法を上まわる微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われ始めている。

[0005]

このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を容易に、制御よく作製することができる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウム及びその合金を酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている

#### <陽極酸化アルミナ>

A1板を特定の酸性電解液中で陽極酸化すると、多孔質酸化皮膜が形成される (たとえばR. C. Furneaux, W. R. Rigby&A. P. Davidson "NATURE" Vol. 337 P147 (1989)等参照)。この多孔質酸化皮膜の特徴は、図11に示すように、直径が数nm~数百nmの極めて微細な円柱状細孔(ナノホール)11が、数nm~数百nmの間隔(セルサイズ)で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この 円柱状の細孔11は、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも優れている。

#### [0006]

また、ナノ構造体の構造を陽極酸化の条件により、ある程度の制御が可能である。たとえば、陽極酸化電圧で細孔間隔を、時間で細孔の深さを、ポアワイド処理により細孔径をある程度制御可能であることが知られている。

#### [0007]

また多孔質酸化皮膜の細孔の垂直性、直線性及び独立性を改善するために、2 段階の陽極酸化を行なう方法、すなわち、陽極酸化を行って形成した多孔質酸化 皮膜を一旦除去した後に再び陽極酸化を行なって、より良い垂直性、直線性、独 立性を示す細孔を有する多孔質酸化皮膜を作製する方法が提案されている("J apanese Journal of Applied Phisics", Vol. 35, Part 2. No. 1B, pp. L126~L129, 15 J anuary 1996)。ここで、この方法は最初の陽極酸化により形成した 陽極酸化皮膜を除去するときにできるAl板の表面の窪みが、2度目の陽極酸化 の細孔の形成開始点となることを用いている。

[0008]

さらに多孔質酸化皮膜の細孔の形状、間隔及びパターンの制御性を改善するために、スタンパーを用いて細孔の形成開始点を形成する方法、すなわち、複数の突起を表面に備えた基板をA1板の表面に押しつけてできる窪みを細孔の形成開始点として形成した後に陽極酸化を行なって、より良い形状、間隔及びパターンの制御性を示す細孔を有する多孔質酸化皮膜を作製する方法も提案されている(中尾、特開平10-121292号公報もしくは益田"固体物理"31,493 (1996))。また、ハニカムではなく同心円状にナノホールを形成する技術が大久保らにより特開平11-224422号公報で報告されている。

[0009]

他にも、絶縁体で挟まれたA1膜を膜面方向に陽極酸化し、細孔を列状に配列することをねらった例が、益田らにより報告されている("App1. Phys. Lett."63、p3155(1993))。

[0010]

この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造に着目した、さまざまな応用が試 みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。

たとえば、陽極酸化膜の耐摩耗性、耐絶縁性を利用した皮膜としての応用や、 皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半 導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、 磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池 、ガスセンサ、をはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量 子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用 いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている(益田"固体物理"3 1,493(1996))。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

先に述べた半導体加工技術(フォトリソグラフィー技術など)によるナノ構造体の作製は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。またフォトリソグラフィー法では成膜とエッチングが基本的手法であるので、基板に平行な円形の細孔を作製す

るなど3次元的加工方法としては適していない。このような観点から自己規則的 手法、特に陽極酸化の手法は、ナノ構造体を比較的容易に、制御よく作製するこ とができ、また、大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望ま しい。しかし、その構造制御には限りがあったため、その特異な構造を十分に生 かした応用が成されているには至っていない。

#### [0012]

たとえば、アルミナナノホール細孔は一般的にA1板表面に形成され、細孔の 方向は表面に垂直方向になっている。また、前述したように細孔を基板に平行に 開ける手法も報告されているが、細孔の形状は乱れやすい。

### [0013]

本発明の目的はこれらの問題点を鑑み、より高度に構造を制御した細孔を有す る構造体を提供することである。

すなわち本発明の目的は、陽極酸化により作製される細孔の配列、間隔、位置、方向、形状等を制御することであり、たとえば、基板上の特定な方向を有する 細孔配列ナノ構造体の製造方法を提供することである。

また、本発明の別の目的は、互いに特定の相関(即ち上下の細孔列の細孔同士 が同位置にある場合や、互い違いにあるなどの相関)を有する複数の細孔列を具 備するナノ構造体の製造方法を提供することである。

また、本発明の別の目的は、これらの技術を適用して作製した細孔内に内包物を埋め込む作製法を提供することである。

さらに本発明の目的は、これらの技術を適用して作製した新規な細孔を有する 構造体を提供することである。

## [0014]

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題は、本発明の以下の構成および製法により解決できる。

すなわち、基板上に絶縁層と被陽極酸化層が積層された積層膜を、該積層膜の 端から陽極酸化させることにより該基板表面に対し、実質的に平行な軸を有する 細孔配列を該基板上に作製する方法において、該被陽極酸化層がアルミニウムを 主成分とする膜であり、且つ該被陽極酸化層が該絶縁層に挟まれており、且つ作

## 特2000-201366

製される細孔間隔の凹凸配列パターンが該絶縁層の少なくとも1層に細孔方向に 施されていることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

[0015]

ここで、該被陽極酸化層がアルミニウムであることが好ましい。また、該絶縁 層の少なくとも1つが陽極酸化により作製することも有効である場合がある。

また、該絶縁層の凹凸配列パターンの高さが該被陽極酸化層の厚さの1/10 以上であることが、規則化を促進する上で好ましい。

更に、陽極酸化の後に細孔内に内包物を埋め込む工程を有する細孔を有する構造体の製造方法である。ここで、内包物を埋め込む工程が電着であることが好ま しい。

[0016]

また、上記の製造方法により作製された細孔を有する構造体により、新規のナノ構造デバイスが提供される。特に細孔体の内包物に電極をとりたい場合には、 該細孔配列の細孔底部に接続する電極層を有することが好ましい。

[0017]

また、本発明は、細孔を有する構造体の製造方法であって、第1の絶縁性膜と第2の絶縁性膜とで、アルミニウムを主成分とする膜を挟む工程と、前記第1と第2の絶縁性膜が対向する方向に対して、実質的に垂直な方向から、前記アルミニウムを主成分とする膜を陽極酸化する工程とを有しており、前記第1あるいは第2の絶縁層の少なくとも1方の前記アルミニウムを主成分とする膜に接する面に、前記陽極酸化により形成される細孔の間隔を制御する凸部が形成されていることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

[0018]

次に、本発明の作用を説明する為に、まず従来技術について図10および図1 1を用いて説明する。

ここで図10は横型の陽極酸化細孔の従来例、図11は縦型の陽極酸化細孔の 従来例を示す図である。図中11は細孔(ナノホール)、12はアルミナを主成 分とする陽極酸化層、14は基板、15は下部絶縁性層、16は上部絶縁性層、 53はバリア層、101はアルミ板である。 [0019]

最も一般的な従来例である縦型ナノホールは図11に示されるものである。ここで図11(a)は陽極酸化層表面からみた図であり、図11(b)は図11(a)中C-C'の位置での断面図を表す。まずA1板を陽極にし、特定の酸溶液中で陽極酸化を施すと、A1板の表面が酸化され始める。この際A1板の酸化と特定個所のエッチングが進行するため、細孔11が陽極酸化層12の中に形成さればじめる。この細孔は表面に概ね垂直方向に形成される。また細孔底部とA1板101の間には絶縁性のバリア層53が形成される。この方法では細孔の間隔には分布があり、細孔の位置も制御できるのもではない。また、細孔を深く形成した場合には、一部の細孔が途中で進行が止まったり、細孔が分裂したりする枝分かれ現象が発生し、細孔は乱れる傾向がある。

[0020]

これに対して横型の陽極酸化細孔を図10に示す。ここで図10(a)は陽極酸化層の中央付近を陽極酸化層の面に平行に切断した図、すなわち図10(b)のB-B'の位置で切断した図であり、図10(b)は図10(a)中A-A'の位置での断面図を表す。図で示した様にA1の薄膜である被陽極酸化層を絶縁層で挟んだ状態で一方の端から陽極酸化して形成される。すなわち、まず基板14に下地絶縁層15、その上にA1層、さらにその上に上部絶縁層16を成膜し、これら積層膜の端から陽極酸化して横型の細孔を作製する。図10(b)で示した様に、細孔は先述した縦型の場合と同様乱れ易く、細孔の途中消失や枝分かれが起こりやすい。図ではまだ陽極酸化されていない被陽極酸化層61と細孔の間にバリア層53が存在し、この界面も細孔の乱れを反映して乱れてくる。

[0021]

本発明者等はこの乱れを解消すべく鋭意研究したところ、上部絶縁層、下部絶縁層の少なくとも一方に凹凸を設けておくことで、この乱れを解消したばかりでなく、横型細孔を積層させた場合には細孔の規則化が横方向ばかりでなく、縦方向にも制御し得ることを見出した。

[0022]

この作用については以下のように考えられる。すなわち、陽極酸化においては

陽極酸化の条件に依存した細孔間隔を有する細孔が形成される傾向がある。これは細孔間に形成される絶縁層の厚みが陽極酸化の条件に見合った厚みになることから説明されうる。この陽極酸化条件に見合った細孔間隔と同程度の間隔を有する凹凸を細孔を形成する方向に絶縁層に作製しておくと、絶縁層の凹凸に対応した細孔が形成されやすいと考えられる。つまり、絶縁層中の凸部の位置では陽極酸化条件に見合った絶縁層が形成できないため、凹部の位置に細孔が形成されやすい。この手法により特定方向に規則的で微細な細孔体を作製することができる

[0023]

ここで、本発明における「規則的」とは、少なくとも細孔層内での細孔列が図 10に示すような乱れた状態ではなく、細孔間隔や細孔径が実質的に同じ細孔列 が形成された構造体を指す。さらに規則的な構造体としては、各細孔層間での細 孔の位置に前述した様な相関がある構造体、また細孔の内包物も規則的に埋め込 まれている構造体を指す。

[0024]

【発明の実施の形態】

<積層膜の構成について>

まず、本発明の膜構成について説明する。

本発明のナノ構造体の構成としては、

- (1) 単層構成:細孔体を有する陽極酸化層が1層であり、陽極酸化層(アルミニウムを主成分とする膜)がパターニングされた絶縁性部材(第1および第2の 絶縁性膜)に挟まれた構成、
- (2)積層構成:細孔体を有する陽極酸化層(アルミニウムを主成分とする膜)が2層以上あり、各々の陽極酸化層がパターニングされた絶縁性部(第1および第2の絶縁性膜)材に挟まれた構成、が挙げられる。

[0025]

この本発明のナノ構造体の構成例について、図1~図5、及び従来例の図10 および図11を用いて説明する。 図1は本発明の細孔を有する構造体を示す概略図であり、図1 (a) は表面に 平行に切った c - c'線断面図、図1 (b) は表面に垂直に切った a - a'線断 面図,図1 (c) は表面に垂直に切った b - b'線断面図である。

図2は本発明の細孔を有する構造体(積層構成)を示す断面図であり、図2(a),(b)は細孔の上下位置が同じ配置の積層構造を示し、図2(c),(d)細孔の上下位置がずれた配置の積層構造を示す。

[0026]

図3は本発明の内包物をいれた細孔を有する構造体を示す概略図であり、図3 (a) は表面に平行に切った断面図、図3(b) は表面に垂直に切った d - d' 線断面図を示す。

図4は本発明の細孔を有する構造体(内包物を含む)を示す断面図であり、図4(a)は細孔の左右細孔内の内包が接続された構造の断面図を示し、図4(b)は細孔が途中で曲がっている配置の断面図を示す。

図5は本発明の細孔を有する構造体(内包物を含む)を示す断面図であり、図5(a),(b)は細孔内の内包物に電極接合された構造を示す。

[0027]

すなわち、図1は基本構成である単層構成の例であり、図2は積層構成の例、図3は内包物を電着した構成、図4は特殊な構成例であり、図4(a)は単層ではあるが、細孔が向かい合った対面型の構成例、図4(b)は細孔が途中で曲がっている構成例、図5は単層型で微細な電極を内包物に接続した構成例である。また、図10は横型の従来例、図11は縦型の従来例を示す図である、図1~図5において11は細孔(ナノホール)、12はアルミナを主成分とする陽極酸化層、13は電極層、14は基板、15は下部絶縁性層、16は上部絶縁性層、21は中間絶縁層、31は内包物、41は接合部、51は電極、52は接合部、53はバリア層、101はアルミ板である。

[0028]

以下それぞれについて説明する。

## (1) 単層構成

最もシンプルな構成例として図1に示されるような構成が挙げられる。

図1は基板14上にパターニングされた絶縁層(第1の絶縁性膜)15と上部 絶縁層(第2の絶縁性膜)16に挟まれた細孔11を有する陽極酸化層12があ る構成である。

[0029]

#### <絶縁層について>

パターニングされた絶縁層は下部でも上部でもかまわないが、プロセスの関係上、下部絶縁層に凹凸を設ける方が簡易である。また図1では基板上に下部絶縁層が成膜されているが、基板が絶縁性で凹凸のパターニングができるものであれば、基板を下部絶縁層としてもかまわない。

[0030]

この絶縁層としては、絶縁性のものであれば何でもかまわないが、陽極酸化時に酸に腐食され難い材質が好ましい。またパターニングのプロセスにも依存するが、微細なパターニングが可能なものが好ましい。具体的にはSi〇2、A12〇3などの酸化物やSiN,A1Nなどの窒化物、その他ガラス、合成樹脂、レジストなどが可能である。これらの成膜には使用する絶縁層にも依存するがPVD法やCVD法などの真空成膜法やスピンコート法、金属や半導体の表面酸化法などが適用できる。特に上部絶縁層や図2に示した積層細孔に用いる中間絶縁層では被陽極酸化層をその表面だけ酸化させる方法でも作製できる。この酸化にはプラズマ酸化、熱酸化の他、細孔を形成しない条件の陽極酸化法も使用可能である。

[0031]

上記絶縁層の厚みについては特に限定はないが、現実的には作製上の制限から数nm~数 $\mu$ mの間であることが好ましい。また凹凸の高さについては、細孔径程度か被陽極酸化層の厚みの10分の1以上が好ましい。

[0032]

## <被陽極酸化膜>

また被陽極酸化膜としては、A1を主成分とする膜が好ましく、もちろん純粋なA1でもかまわない。これらの成膜には使用する膜の成分にも依存するが抵抗加熱蒸着法、スパッタリング法が一般的である。勿論他のPVD法やCVD法な

どの真空成膜法も所望の均一性を有するA1膜さえ出来れば使用可能である。このA1の成膜においては、下部絶縁層に凹凸パターンが形成されている場合、A1層にも凹凸が反映されるが、A1層上部にこの凹凸を反映させるか、させないかは成膜条件で制御できる。

上記被陽極酸化膜としては、その膜厚に特に限定はないが、細孔径間隔の1/ 2~数倍程度であることが好ましい。

[0033]

<電極について>

細孔底に位置する電極について説明する。図10に示した従来例では細孔底はバリアを介して陽極酸化されていない被陽極酸化層が存在するのみであったが、細孔内部に電気的接続などを作製したい場合や、細孔の成長ストップ層として電極層を設けるのが好ましい。この電極層は図1のように被陽極酸化層と同一の高さの位置に設置しても良いし、また図4(b)に示した様に別の位置に設置してもかまわない。膜組成としてはTi, Nb, W, Zr, Hfなどのバルブ金属やPt, Cuなどの金属や、これらの合金やSiなどの半導体が挙げられる。但し細孔の均一性を確保するためには被陽極酸化層と電極層の界面に凹凸が少ないことが好ましい。

[0034]

#### (2) 多段構成について

次に図2に示したような陽極酸化層が多層になっている場合について説明する。この場合各陽極酸化層内の細孔の位置が上下の陽極酸化層内の細孔の位置と一致する図2(a),(b)の場合と、丁度半周期ずれている図2(c),(d)の場合が主に考えられる。勿論それ以外のずれ方をする配置も可能である。積層膜の製造方法としては基本的に単層構成の場合と同じであるが、中間絶縁層21を作製することが異なる。この中間絶縁層を作製する方法は主に2種類に分類される。すなわち、中間絶縁層の下の被陽極酸化層表面が平坦である場合と、凹凸が反映されている場合である。

[0035]

まず、図2(a), (c)に示したような被陽極酸化層表面が平坦である場合

には、単層と同じ製造方法となる。すなわち、絶縁層を成膜してから凹凸パターンを形成する必要性が出てくる。

[0036]

また、図2(b)に示したような被陽極酸化層表面に下地の凹凸が反映されている場合には、凹凸を反映させるように中間絶縁層を成膜するだけで良い。この場合には上下の細孔の位置は一致する。また、陽極酸化層自体の凹凸をエッチングなどの手法により作製した場合にも、凹凸を反映させるように中間絶縁層を成膜するだけで良い。

[0037]

上記多段構成の場合には、積層膜を一度に作製してから陽極酸化を施してもよいし、また、1層づつ陽極酸化させてから上部に積み上げていっても良い。特に図2(b)に示した様な陽極酸化層自体の凹凸を絶縁層に反映させる場合には後者の方法が必要である。

[0038]

<凹凸作製について>

凹凸の作製方法については、適度な凹凸の列が形成できればどのような方法でもかまわない。その方法としては、例えば半導体プロセスで用いられるマスクを利用したフォトリソグラフィー法や、マスクを用いない干渉露光法、電子線描画法、SPMなどの探針を用いて加工する方法、FIB法(Focused Ion Beam)、スタンプ法などが挙げられる。

[0039]

ここでは、比較的簡便な方法にも関わらず、広い面積に微細な凹凸配列を作製できる干渉露光法と、微細で且つ位置決めが比較的容易にできるFIB法について詳しく説明する。

[0040]

①干渉露光法

干渉露光法による凹凸パターニング作製について簡単に説明する。

コヒーレンス性の高いレーザー光をハーフミラーで2本のビームに分けた後、 基板上で再度2本のビームを交差させると、基板上にはレーザー波長と交差角に 依存した干渉縞が現れる。この干渉縞を利用してフォトリソグラフィーを行うと、レジストの凹凸の配列が得られる。干渉露光に用いるレーザー光源は、エキシマレーザー、He-Cdレーザー、Arレーザー等任意のレーザーを用いることができるが、波長の2分の1以下の縞間隔は得られないので、作製する凹凸パターンの間隔にあった波長を有するレーザー光を利用する必要性がある。また安定した出力、TEMOOモードというレーザー品質が好ましい。

#### [0041]

より具体的な作製例として、ポジ型レジストを凹凸パターン形成する方法について以下に説明する。

十分な厚さの絶縁層を有する基板上にレジストを塗布する。基体表面は、あらかじめアセトン、IPAなどで洗浄した後、十分乾燥を行っておく。

#### [0042]

使用レジストは、高解像度ポジ型レジスト、高解像度ネガ型レジスト双方とも可能である。例として、クラリアントJAPAN社製のAZ5214Eポジ型レジストなどが挙げられる。

#### [0043]

レジスト塗布の前に、化学的に被塗布物上へのレジスト濡れを向上させるために、表面コート層を塗布することは有効である。また反射防止層を塗布しておくことは、被加工物の反射率が高かったり、膜内干渉を抑えて露光むらを減らすために効果的である。ただし、レジストの下地として反射防止膜を使用する際は、レジスト露光・現像後に被加工物表面を析出させるため、ドライエッチングの必要がある。

## [0044]

次に干渉露光を行うことによりレジストをストライプ状に感光させた後、現像 液で現像することで、絶縁層表面まで貫通したストライプ状の規則的凹凸パター ンを形成できる。

## [0045]

絶縁層の凹凸としてこのままでも使用可能ではあるが、より安定性を持たせる 為にレジストの凹凸を下地の絶縁層膜の凹凸に変換させた方が好ましい。これに は反応性イオンエッチングやイオンビームエッチング、溶液によるエッチング作 業などが必要である。

[0046]

#### ②FIB法

FIB法は上記の方法と比較してより直接的である。すなわち絶縁層を成膜した後、基板をFIB装置内に設置し、FIB装置に内臓されている観察装置により位置決めをした後、FIB加工すれば良い。

#### [0047]

この位置合わせには、集束イオンビーム加工装置付属の観察機能を用いることにより容易に高精度で行なうことが可能である。この観察機能としてまず集束イオンビームを試料上で走査したときに発生する2次電子を検出して走査像を得る方法が挙げられる。この方法では観察時に集束イオンビームを照射することになるが、充分に弱い集束イオンビームを用いても走査像を得ることができるので、被加工物のパターニング位置を設定する際の集束イオンビーム照射の影響を実質的になくすことは可能である。さらに走査電子顕微鏡やレーザー顕微鏡などの観察機能を付属させた集束イオンビーム加工装置を用いれば、集束イオンビーム照射を行なわずに被加工物のパターニング位置を設定することも可能である。

## [0048]

FIB加工としては一般的にはGaイオンを加速、収束させたビームを所望の位置に照射させてスパッタリングさせる方法がとられる。本発明の場合には所望の位置にライン状にFIBを走査させることにより膜上に凹部を形成させることができる。

## [0049]

集束イオンビーム照射位置を移動させる方法としては、集束イオンビームを移動させる方法、被加工物を移動させる方法、あるいはその両者を組み合わせる方法などが挙げられる。ここで集束イオンビームを移動させる方法は装置的に合理的であるが、移動可能な距離に制限があるので、大面積かつ高密度に細孔形成開始点を形成したいときには両者を組み合わせる方法が適していると考えられる。また被加工物を移動させる方法についても、高精度の位置制御が可能な試料ステ

- ジを用いれば、本発明に適用することは可能である。

[0050]

## <陽極酸化方法について>

アルミニウムを主成分とする被陽極酸化膜の陽極酸化について、本工程に用いる陽極酸化装置の概略図である図9を用いて説明する。図9中87は恒温槽であり、81は試料、88は試料ホルダー、83は電解液、84は反応容器、82はPt板のカソード、85は陽極酸化電圧を印加する電源、86は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

[0051]

試料81およびカソード82は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解液中に配置され、電源より試料、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

[0052]

陽極酸化に用いる電解液は、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、作製するナノ構造体に応じて、適宜設定することができる。一般的には30 V以下の低電圧では硫酸浴、80 V以上の高電圧ではりん酸浴、その間の電圧ではシュウ酸浴が用いられることが多い。

[0053]

陽極酸化後に上記ナノ構造体をりん酸溶液などの酸溶液中に浸す処理により、 適宜細孔径を広げることができる。酸濃度、処理時間、温度を調整することによ り所望の細孔径を有するナノ構造体とすることができる。

[0054]

<内包物の充填について>

本発明の規則的ナノ構造体をデバイスに応用する場合には、細孔内に内包物を 入れるのが重要な工程となる。内包物を細孔に入れる方法には毛細管現象を用い て液体状の材料を染み込ませる方法、細孔の軸方向に蒸着させる方法など各種の 方法が利用可能であるが、細孔内部にのみ材料を着けるには電着による方法が好 ましい。

[0055]

細孔内に内包物を電着するには、電着溶液中で適当な対向電極と本発明のナノ 構造体に具備された電極間に適当な電圧を印加すれば良い。図1に示した本発明 のナノ構造体では、細孔底部に電極層13があるので、電着はこの電極層の部分 から始まり、細孔内に電着が進行していく。対向電極は電着物や電着溶液によっ て選択するのが重要であるが、電着物と同一の材料か、電着物を含む材料、もし くは反応性の低い貴金属やグラファイトを用いるのが一般的である。

電着をより高精度に行うには溶液中に参照電極を入れ、参照電極と電極層間の 電圧を制御するのが好ましい。

[0056]

#### <電極取り付け>

本発明の規則的ナノ構造体をデバイスに応用する場合には、細孔内に内包物を入れた後、内包物の先端に電極をつける工程が必要な場合が多い。それには図5(a)に示したように電極51と内包物の間に電極を作製する方法、図5(b)に示したように電極層13を分割しておいて内包物間に電極を作製する方法、更には図4(a)に示した様に規則的細孔体を対向させて作製し、対向する内包物同士を接合する方法などが挙げられる。勿論これ以外の方法も利用可能である。

[0057]

また、数10nmサイズの内包物に電極を接続する場合には、100nm以下の金属細線が形成可能なFIB法を利用する方法も有効である。これは、前記FIB装置において、堆積物形成用ガスとしてW(CO)6等のガスをFIB加工装置内に導入し、イオンビーム径やイオン電流を調整して集束イオンビームをライン状に照射することにより、堆積物形成用ガスが分解、付着してWなどの金属細線が得られる。

[0058]

<応用について>

本発明は、陽極酸化アルミナを、量子細線、MIM素子、分子センサー、着色 、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、フォトニックバン

## 特2000-201366

ドを始めとする光学素子、電子放出素子、太陽電池、ガスセンサ、耐摩耗性、耐 絶縁性皮膜、フィルター、をはじめとするさまざまな形態で応用することを可能 とするものであり、その応用範囲を著しく広げる作用を有する。

[0059]

本発明のナノ構造体の細孔体に、金属、磁性体、半導体等の機能材料を埋め込むことにより、新たな、電子デバイス、磁気デバイス、光デバイスへと応用できる。

特に本発明では基板に平行に細孔が配置されているため電極の接合が容易になり、電子デバイス、磁気デバイス、量子デバイスに効果的である。

[0060]

【実施例】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

[0061]

実施例1

本実施例は基板上に干渉露光法を用いて規則的細孔体を作製した例を、図 6、7、9を用いて説明する。

[0062]

図6は本発明のナノ構造体の製造工程の一例の前半を示す概略断面図であり、 図7は本発明のナノ構造体の製造工程の一例の後半を示す概略断面図であり、図 9は陽極酸化処理を行う装置を示す概略図である。

[0063]

すなわち、図6は細孔配列を作製する場合のプロセスを表わす平面図(左側)、及び断面図(右側)であり、図9は陽極酸化を行う装置図である。図中11は細孔(ナノホール)、12はアルミナを主成分とする陽極酸化層、13は電極層、14は基板、15は下部絶縁性層、16は上部絶縁性層、61は被陽極酸化層、62は陽極酸化を始める端面である。また、図9中、81は試料、82はPt板のカソード、83は電解液、84は反応容器、85は陽極酸化電圧を印加する電源、86は陽極酸化電流を測定する電流計、87は恒温槽、88は試料ホルダーである。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコ

ンピュータなどが組み込まれている。

[0064]

(a) パターニングされた下部絶縁層の作製

図6(a)に示した約500nmの表面酸化層を有するSi基板を用いて、まず下地絶縁層となる表面酸化層の凹凸パターンを作製した。

[0065]

まず、表面酸化層上にレジストを塗布する前に、基体表面をあらかじめアセトン、IPAで各10分づつ超音波洗浄、そして120℃、20分以上クリーンオープンで乾燥を行った。そしてスピンコート法により、クラリアントJAPAN社製のAZBARLi100の反射防止膜(膜厚100nm)及びクラリアントJAPAN社製のAZ5214Eポジ型レジスト膜(膜厚200nm)を塗布、乾燥(90℃、20分)させた。

[0066]

次に、干渉露光を用いて、ライン状凹凸パターンをレジストに作製する。He  $-Cd\nu- \psi-(\lambda=325\,n\,m$ 、干渉縞 $230\,n\,m$ 間隔)を用い、照射量 $50\,m\,J/c\,m^2$  で露光を行うと、レジストがストライプ状に感光した。その後、現像液を純水で1対1に希釈し、60秒ほど現像することで、露光した部分のみが凹状になり絶縁層表面まで貫通した規則的凹凸パターンを形成した。ストライプ状の周期間隔は $230\,n\,m$ である。

[0067]

[0068]

(b) 電極層の作製

次にNb膜をスパッタリング法により膜厚100nm成膜した後、リフトオフ 法により図6(c)に示すように、電極層13を凹凸パターン上に作製した。

[0069]

## (c) 被陽極酸化層の作製

次にA1膜をスパッタリング法により膜厚250nm成膜し、リフトオフ法により図6(d)に示した様に電極層13に並ぶように被陽極酸化膜61に相当するA1膜領域を作製した。成膜条件はDCスパッタリング法で、300W, 25分間行った。

[0070]

## (d) 上部絶縁層の作製

次に表面絶縁層を成膜するため、 $SiO_2$  膜をスパッタリング法により膜厚 0 n m成膜し、図 7 (e) に示すような上部絶縁層 1 6 を作製した。成膜条件はRFスパッタリング法で、1 0 0 W, 5 分間行った。

[0071]

#### (e)端面作製

次に陽極酸化を開始する面を出すために、ドライエッチング法により図7 (f) に示す様な凹凸パターンと垂直な方向に被陽極酸化層と上部絶縁層をエッチングし、端面62を作製した。

[0072]

## (f) 陽極酸化

そして、図9に示した陽極酸化装置を用いて5℃に保持したリン酸0.3M溶液中に端面62の部分を浸し、電極層13の部分から電極をとって130Vで陽極酸化を行った。陽極酸化終了後に、5wt%リン酸に60分浸漬し開孔処理を行った。

[0073]

#### <評価>

上記の方法で作製したナノ構造体をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope:電界放出 走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、図7(g)に見られる様な規則的に配列した孔間隔約230nm、孔直径150nm程の真円細孔が形成されているのが確認できた。

[0074]

#### 実施例2

本実施例は、積層構造のナノ構造体をFIB法で作製した例を図8を用いて説明する。ここで図8は作製プロセス経過の積層構造の断面を表す。図中、61は被陽極酸化膜、71は凹部ラインである。

[0075]

## (a) 被陽極酸化層作製

まず、図8(a)に示す約500nmの表面酸化層15を有するSi基板14を用いて、被陽極酸化層61を作製した。すなわち、A1膜をスパッタリング法により膜厚100nm成膜した。成膜条件はDCスパッタリング法で、300W、10分間行った。

[0076]

## (b) 凹凸パターン形成

次にFIB法を用いて被陽極酸化層表面に間隔100nmのラインを描画し、 凹状ライン71を作製し図8(b)に示す凹凸のラインとした。このときのGa イオンはイオンビーム径30nm、イオン電流10pA、加速電圧30KVの集 東イオンビームを用いて、間隔100nmの繰り返しになるようにして、被加工 物に集束イオンビームをライン状に照射することによりA1層を約30nmの深 さに加工した。

[0077]

## (c)中間絶縁層の作製

次に中間絶縁層を成膜するため、 $SiO_2$  膜をスパッタリング法により膜厚 5 Onm成膜した。成膜条件はRFスパッタリング法で、100W、5分間行ったところ、図 8 (c) に示すように中間絶縁層 <math>21 にも凹凸パターンが反映された構造体が作製された。

[0078]

## (d)上部被陽極酸化層、上部絶縁層の作製

次に(a)、(c)の成膜を繰り返して、中間絶縁層21の上に上部被陽極酸化層であるA1膜を膜厚100nm、上部絶縁層16を50nm成膜したところ、凹凸パターンは上部層まで反映され、図8(d)の構造が作製された。

[0079]

## (e) 陽極酸化による細孔形成

以上のプロセスで作製された試料を図9の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を施した。ここで陽極酸化は1つの端から進行するように設置し、電極は逆の端からとった。本実施例においては、酸電解液は0.3 Mのシュウ酸水溶液とし、恒温水槽により溶液を17℃に保持し、陽極酸化電圧は40 Vとした。陽極酸化処理後に試料を5 w t %リン酸溶液中に40分間浸すことにより、ナノホールの径を広げた。

[0800]

#### <評価>

上記作製法により作製された試料をFE-SEM観察した結果、図8(e)に 示すような規則的な積層細孔配列体が形成された。このとき、細孔間隔は約100nm、細孔径は約60nmであり、層内、層間の細孔は十分規則的に配列されていた。

[0081]

### 実施例3

本案施例は、積層構造の絶縁層の凹凸をFIB法で作製し、中間層の絶縁層を 陽極酸化で作製した例を図2を用いて説明する。ここで図2は積層構造の断面を 表し、図中、21は中間絶縁層を表す。

[0082]

## (a) 基体作製、凹凸パターン形成

約500nmの表面酸化層を有するSi基板にFIB法を用いて表面酸化層に間隔250nmのラインを描画し、凹凸のラインを作製した。このときのGaイオンはイオンビーム径は100nm、イオン電流50pA、加速電圧30KVの集束イオンビームを用いて、間隔250nmの繰り返しになるようにして、被加工物に集束イオンビームをライン状に照射した。この場合の凹凸パターンの高さは約100nmであった。

[0083]

## (b) 被陽極酸化膜の作製

次にA1膜をスパッタリング法により膜厚350nm成膜した。成膜条件はDCスパッタリング法で、300W,35分間行った。その結果、下地絶縁層の凹凸が反映され、A1膜にも凹凸が出来たが、その高さは約50nmであった。

[0084]

## (c) 中間絶縁層の作製

次に表面絶縁層を成膜するために、A1膜をホウ酸アンモニウムの溶液中で陽極酸化した。ここでホウ酸アンモニウム溶液の濃度は3wt%であり、80Vの電圧で3分間室温で処理した。その結果A1膜の表面約100nmが均一に酸化され、その下のA1層はA1のまま約250nm残った。また、表面酸化処理の結果、A1膜表面に残っていた凹凸は無くなり、平坦化されていた。以上の処理により、平坦な中間絶縁層21が作製できた。

[0085]

## (d) 上部被陽極酸化層、上部絶縁層の作製

次に(a)、(b)、(c)のFIB法によるライン加工、成膜を繰り返すことにより、中間絶縁層の上に上部被陽極酸化層であるA1膜を膜厚350nm成膜しA1膜表面をホウ酸アンモニウムで陽極酸化して上部絶縁層16を約100nm作製した。この処理において、中間絶縁層の凹凸パターンを図2(a)の様に下地絶縁層凹凸パターンと一致させた試料と、図2(c)で示した様な下地絶縁層凹凸パターンと半周期ずらせた試料を作製した。

[0086]

## (e) 陽極酸化による細孔形成

以上のプロセスで作製された試料を凹凸ラインと垂直方向に切断した後、図9の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を施した。ここで陽極酸化は1つの端から進行するように設置し、電極は試料断面の逆の端からとった。本実施例においては、酸電解液はりん酸0.3M水溶液とし、恒温水槽により溶液を8℃に保持して陽極酸化電圧100Vで行った。

[0087]

<結果>

得られた試料の断面をFE-SEMで観察した結果、図2(a)、(c)に示

すような規則的な積層細孔配列体が形成されていることが確認された。ここで、 細孔間隔は約250nmであり、細孔径は約100nmであった。

[0088]

#### 実施例4

本実施例は、実施例1で作製した細孔内に内包物を埋め込む方法について図1、図3、図5、図6、図7を用いて説明する。ここで図3中の31は内包物、図5中の51は電極、52は内包物と電極を繋ぐ接合部を表す。

[0089]

#### (a) 細孔作製

実施例1と同様なプロセスにより、細孔間隔100nm、細孔径60nm、細孔長1μmの規則化細孔配列を作製した。またこの時の電極層はCuとしたとこる、細孔底はCu電極層まで貫通した形状となった。

[0090]

## (b) 内包物作製

上記の試料を、硫酸コバルト0.5M、硫酸銅0.005Mからなる電解質中で、白金の対向電極、Ag/AgC1参照電極と共に浸し、参照電極に対して電極層Cuに-0.5V、-1.2Vの電圧を各々20秒、0.1秒交互に印加させて細孔底にCo/Cuの積層膜を成長させて、図3に示すナノ構造体を作製した。電着は内包物31が細孔から若干出た状態の時に終了させた。

[0091]

ここで-0.5 Vの電圧印加時は貴なイオンであるCuのみ電着され、-1.2 V印加時には濃度の濃いCoが主に電着され、結果としてCu/Coの積層構造となった。

[0092]

## (c) 電極、接合部作製

次に、フォトリソグラフィーとリフトオフ法により、図5に示した電極51を作製した。ここで電極はPtで膜厚100nmとし、下地酸化Siとの接合を良くするため界面にTiを5nm成膜した。そして、若干突出した内包物31の1つと電極を接合するために、FIB法により接合部52を作製した。この作製に

は、試料をFIB装置に設置、位置決めをした後に、 $W(CO)_6$ をガス化してGaイオンをライン走査した。そうすると、 $W(CO)_6$ ガスはGaイオンが照射された部分でのみ分解しWが付着できた。

[0093]

#### <評価>

以上の方法で作製された試料の2つの電極51間の抵抗を磁場を印加しながら 測定したところ、約10%の抵抗減少が見られた。これは積層内包物がGMR効 果を示した結果と考えられる。

以上のことから本発明により、基板に平行に配列した内包物の作製ができることがわかる。

[0094]

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明により以下のような効果が得られる。

- (1) 陽極酸化により作製される細孔の配列、間隔、位置、方向、形状等を制御することが可能となる。すなわち基板上の特定な方向を有する細孔配列ナノ構造体の作製法を提供することが出来る。
- (2) 互いに特定の相関を有する細孔列を具備する規則的ナノ構造体の作製が可能となる。
- (3) これらの技術を適用して作製した規則的細孔内に内包物を電着により埋め込むことが可能となる。
- (4) これらの技術を適用して作製した新規な規則的ナノ構造体を提供しうる。

[0095]

これらは、陽極酸化アルミナをさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。本発明の構造体は、それ自体機能材料として使用可能であるが、さらなる新規な構造体の母材、鋳型、などとして用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の構造体を示す概略図である。

【図2】

本発明の構造体(積層構成)を示す断面図である。

【図3】

本発明の内包物をいれた構造体を示す概略図である。

【図4】

本発明の構造体(内包物)を示す断面図である。

【図5】

本発明の構造体(内包物)を示す断面図である。

[図6]

本発明の構造体の製造工程の一例の前半を示す概略断面図である。

【図7】

本発明の構造体の製造工程の一例の後半を示す概略断面図である。

【図8】

本発明の構造体の製造工程の他の例を示す概略断面図である。

【図9】

陽極酸化処理を行う装置を示す概略図である。

【図10】

従来の横型陽極酸化アルミナの概略図である。

【図11】

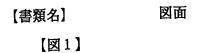
従来の縦型陽極酸化アルミナの概略図である。

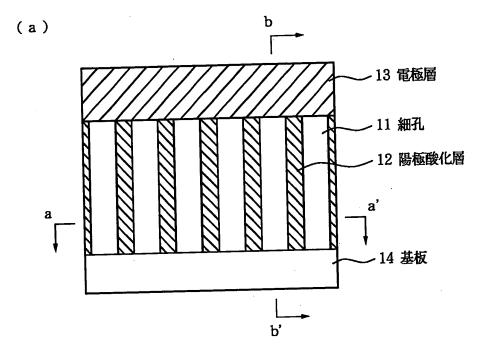
【符号の説明】

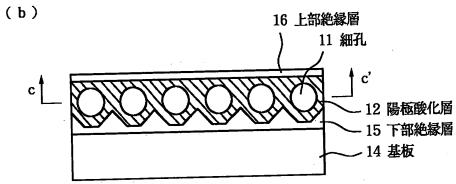
- 11 細孔
- 12 陽極酸化層
- 13 電極層
- 14 基板
- 15 下部絶縁層
- 16 上部絶縁層
- 21 中間絶縁層
- 31 内包物

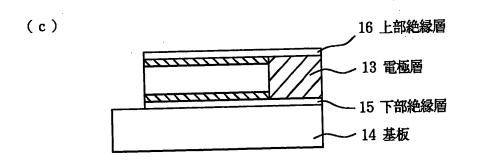
## 特2000-201366

- 4 1 接合部
- 51 電極
- 5 2 接合部
- 53 バリア層
- 61 被陽極酸化層
- 62 端面
- 71 凹状ライン
- 81 試料
- 82 カソード
- 83 電解液
- 84 反応容器
- 85 電源
- 86 電流計
- 87 恒温槽
- 88 試料ホルダー
- 101 アルミ板

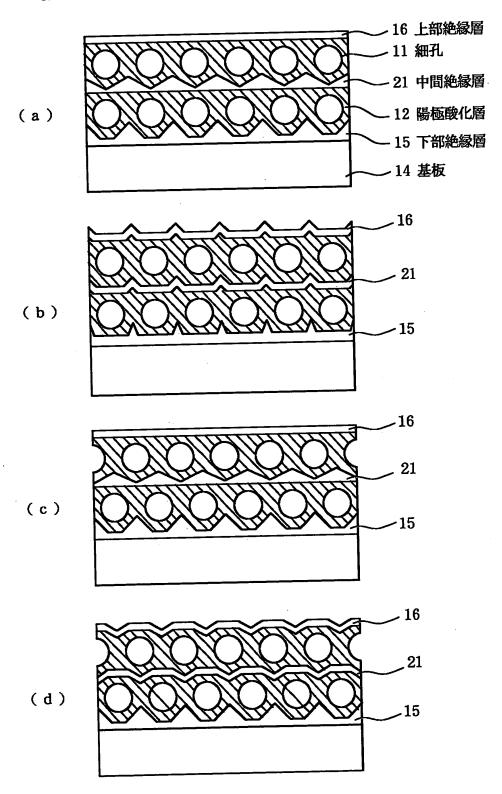




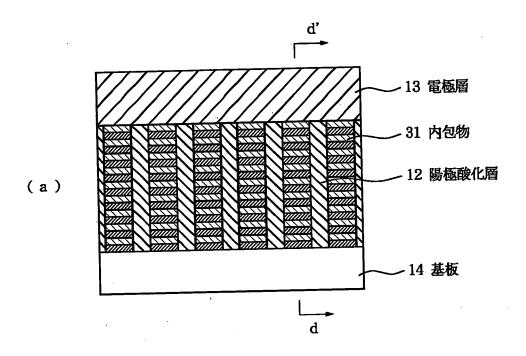


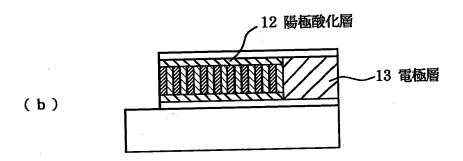


## [図2]

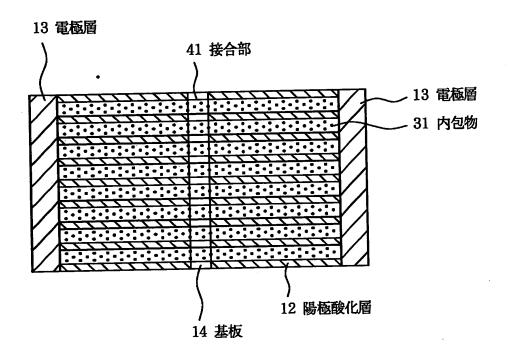


【図3】

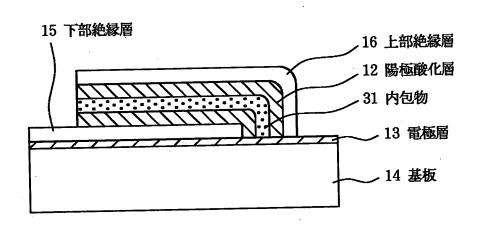




## 【図4】

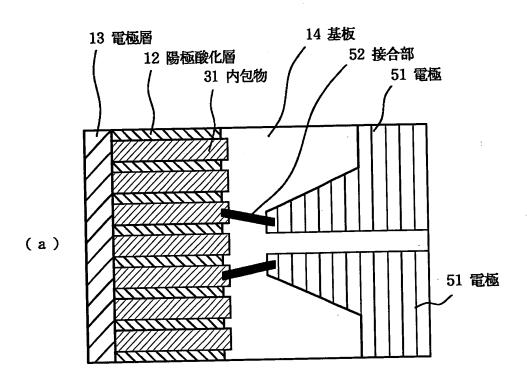


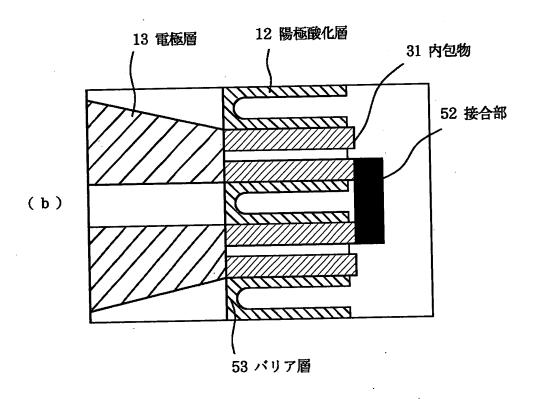
(a)

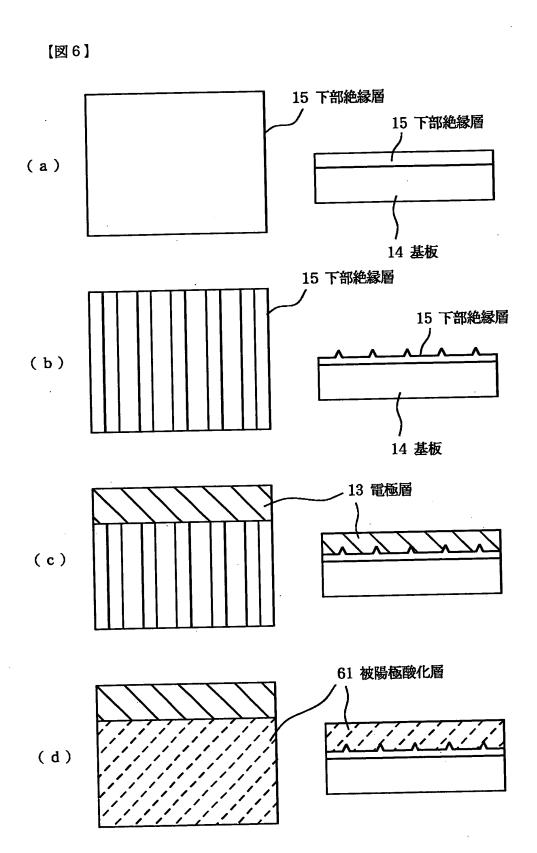


(b)

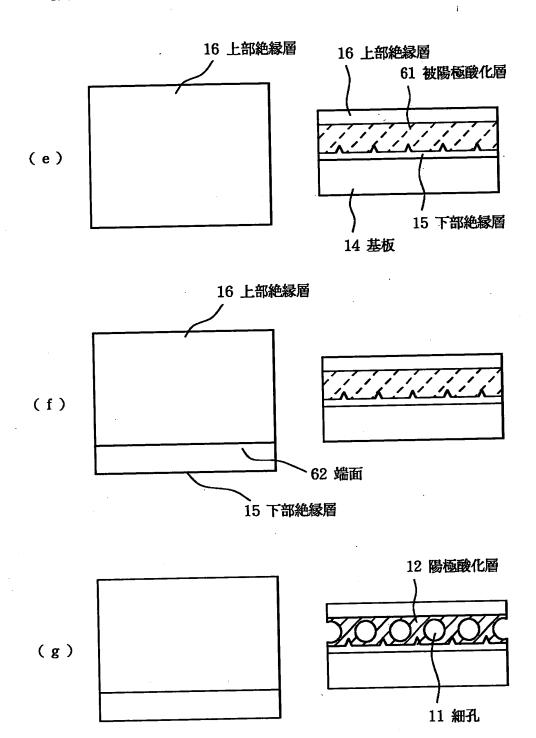
【図5】



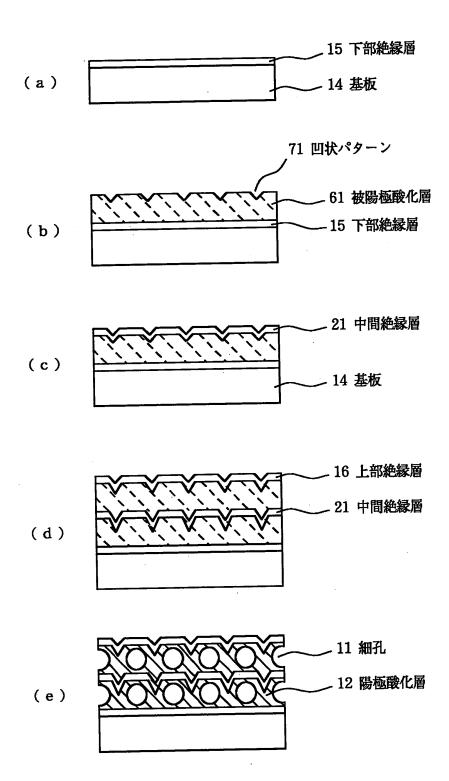




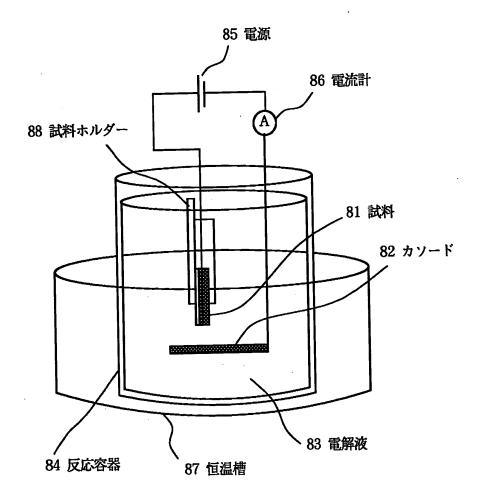
【図7】



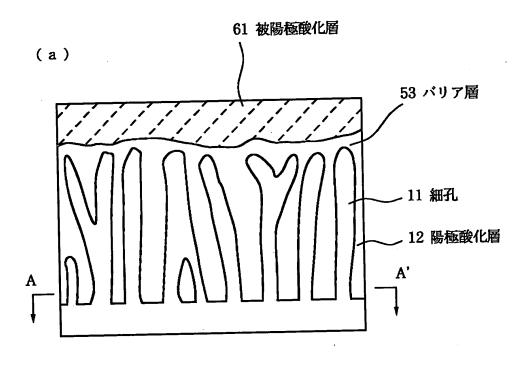
## 【図8】

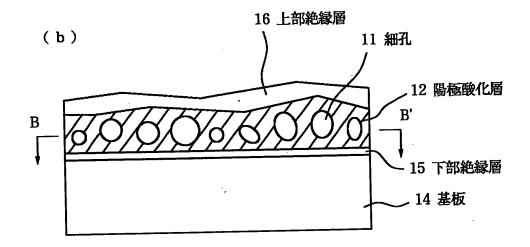


[図9]

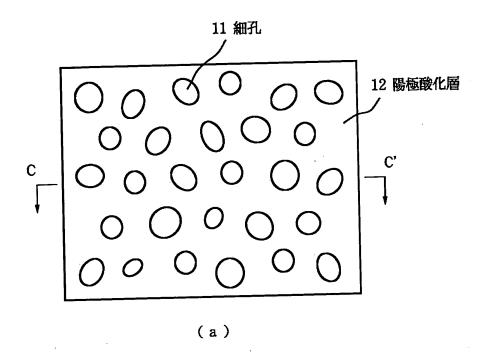


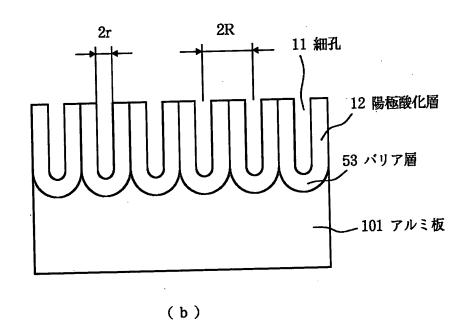
[図10]





【図11】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 陽極酸化により作製される細孔の配列、間隔、位置、方向、形状等を 制御することが可能な細孔を有する構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に絶縁層と被陽極酸化層が積層された積層膜を、該積層膜の端から陽極酸化させることにより該基板表面に対し、実質的に平行な軸を有する細孔配列を該基板上に作製する方法において、該被陽極酸化層がアルミニウムを主成分とする膜であり、且つ該被陽極酸化層が該絶縁層に挟まれており、且つ作製される細孔間隔の凹凸配列パターンが該絶縁層の少なくとも1層に細孔方向に施されている細孔を有する構造体の製造方法。

【選択図】

図1

## 特2000-201366

## 出願人履歷情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社